

接触角的算法模型

在材料表面上附着的液滴会呈现出一定形状,这个形状取决于固体-液体-气体各界面之间的张力平衡。1805年 Thomas Young 首先提出了一个方程描述这个平衡态,从此接触角测量就成为评价液体对固体表面润湿的经典方法。就接触角的数值而言,接触角越小说明固体表面越容易被液体润湿,接触角越大说明固体表面越难被液体润湿。

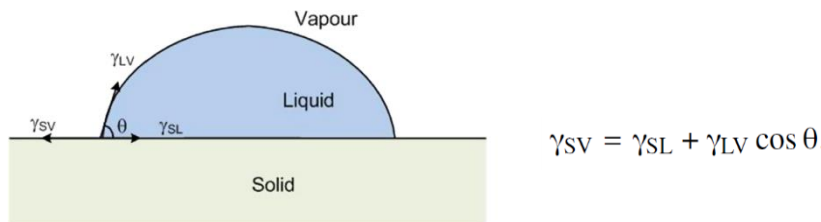


图 1

20 世界末期随着电脑计算速度和高分辨率相机性能的不不断提高,光学接触角测量仪器完成了自动化和商品化,从此测量接触角成为操作方便结果可靠的实验手段。在此我们对仪器是如何计算接触角的方法做一个简单的介绍。

实际上接触角值是通过测量液滴轮廓在三相接触点处的一阶导数即切线的斜率而得到的,而三相接触点附近的液滴轮廓会受到各种光线的干扰,或者由于材料不够平整遮掩住三相接触点附近的轮廓。所以光学法接触角测量并不是对数码照片上的某个夹角直接测量而得到的,而是使用不同的数学模型拟合液滴轮廓,再通过计算得到的。

最简单的模型就是球模型。球模型是把液滴的形状假定为球体的一部分,那么其截面形状就是圆形的一部分。在此圆形的三相接触点处求解一阶导数即可计算出接触角数值。球模型的缺陷在于没有考虑重力对液滴形状的影响。严格来讲在固体表面上任何液滴在重力作用下形状都会偏离球形,体积越大偏离越多,密度越大偏离越多,接触角数值越大偏离越多。普通情况下如果液滴体积小于 3 微升,接触角值小于 30° ,才可以考虑使用球模型计算。目前常见的 Circle 法, Width/Height 法, $\theta/2$ 法都是基于球模型的计算方法。

Theta: CA[M] = 17.9 ± 0.0° (R = 4.40 Vol. = 0.02 [µl] Area = 5.66 [mm²] CD = 2.70 [mm])

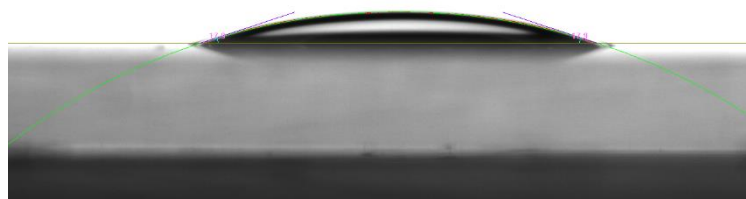
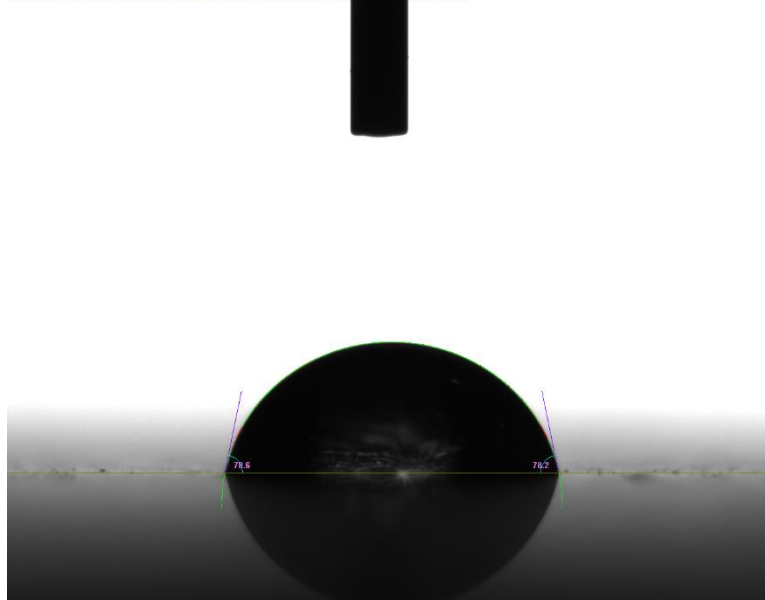


图 2 利用球模型计算接触角

二次曲线模型是考虑到在重力作用下液滴会被压扁，所以采用了包括圆方程、椭圆方程等在内的广义的二次曲线模型来拟合液滴中心截面的轮廓。此方法通用性较广，测量的理想范围从 10° 左右到 130° 左右，测量精度较高。

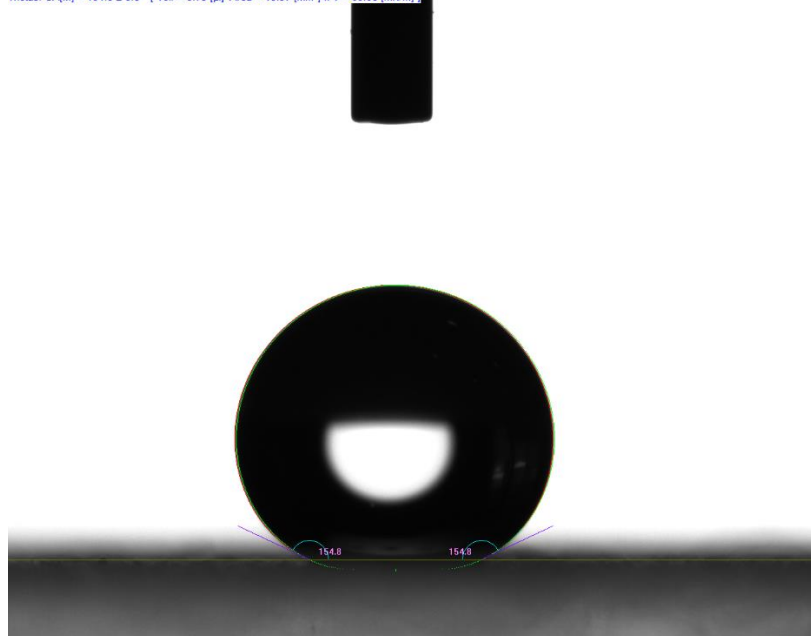
Thetas: [L] = 78.6°, [R] = 78.2°, [M] = 78.4 ± 0.2° (Vol. = 2.03 [μl] Area = 6.24 [mm²] CD = 2.21 [mm])



图三 利用二次曲线模型计算接触角

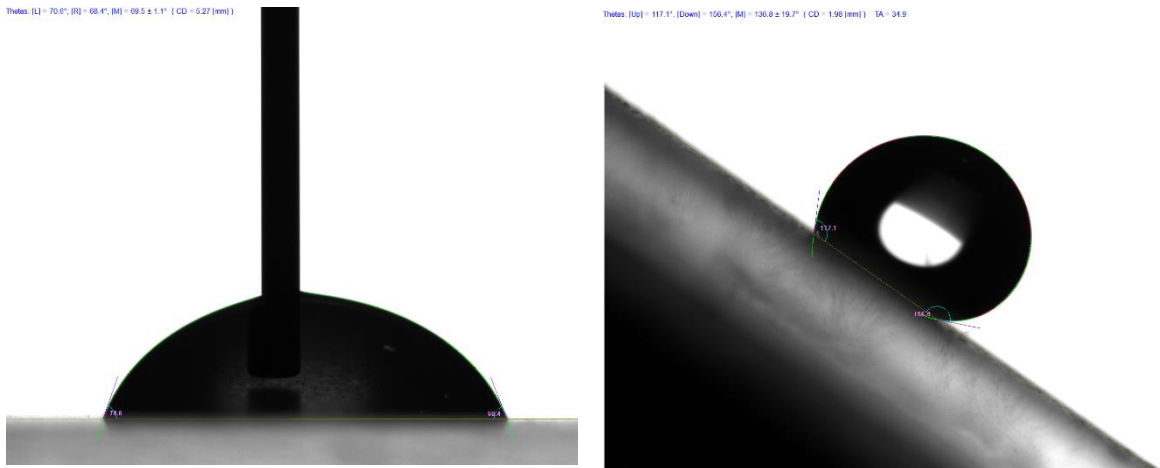
Laplace-Young 模型是把重力和密度对液滴形状的影响定量计算在内的精确算法。为了求解此方程需要引入中心轴对称的假设。如果液滴是中心轴对称的，Laplace-Young 模型是此时的最准确算法。如果液滴的接触角在 100° 以上，那么它会比较符合轴对称的前提。接触角越大则轴对称性越好，计算得到的接触角数值越准确。当接触角大于 150° 时，Laplace-Young 模型甚至是唯一正确的算法。通常接触角大于 60° 时就可以考虑选择此算法，接触角值大于 120° 时，测量的准确性会相当理想。

Thetas: CA[M] = 154.8 ± 0.0° (Vol. = 3.79 [μl] Area = 10.97 [mm²] IFT = 63.58 [mN/m])



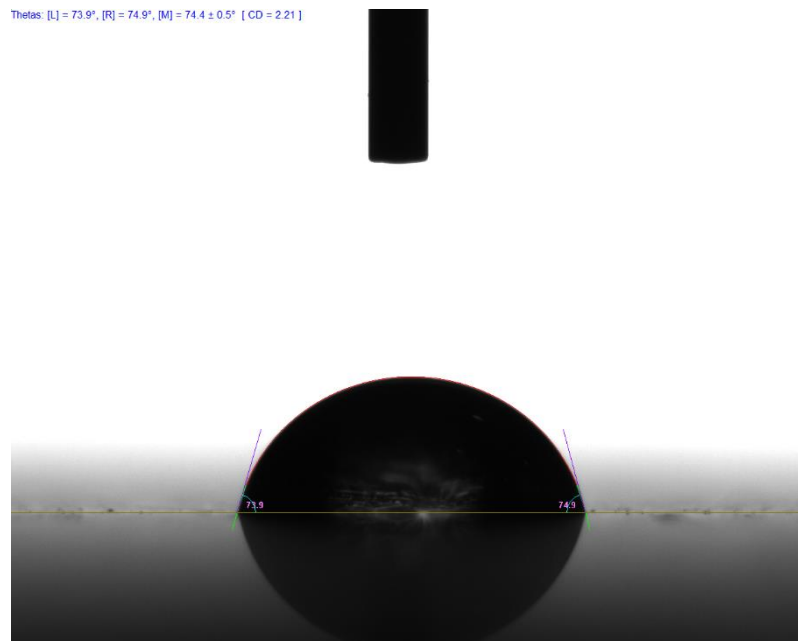
图四 利用 Laplace-Young 模型计算接触角

以上介绍的算法模型都是以对称性为前提，但是实际情况或多或少会有些偏差，这时液滴两边的轮廓耦合在一起时会相互影响。材料表面上的液滴有时会明显的偏离轴对称模型，比如把针插入液滴内部通过加液-减液法测量动态接触角时，或是使用倾斜样品台测量滚动角和动态接触角时的情况，液滴都呈明显的不对称的形状。为了更准确的测量不对称液滴的接触角，我们可以选择对液滴轮廓的不同区域使用不同的算法模型进行分析，最后将分析结果加以综合得出最佳的拟合结果。这种算法称为 Truedrop 模型，它可以适用于任何液滴无论液滴是否对称。特别是在使用加液-减液法和倾斜台法测量动态接触角时是最好的选择。



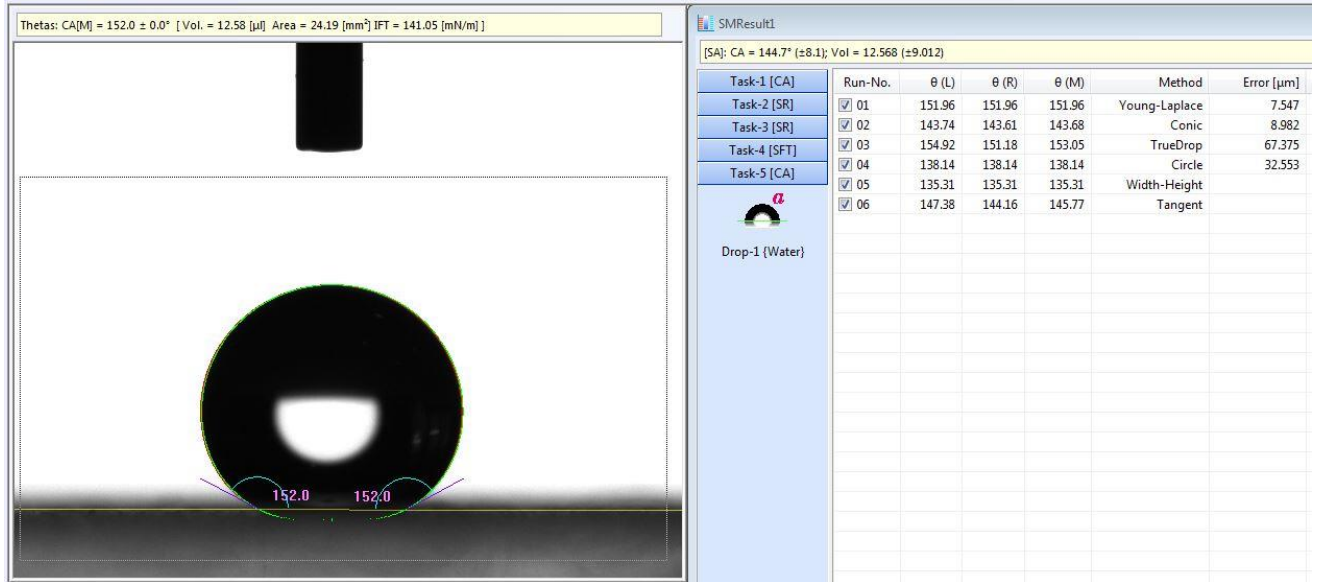
图五 利用 Truedrop 模型计算接触角

最后提到的算法模型是 Tangent 切线法模型。切线法是将液滴在三相接触点附近的一小段轮廓拟合成为二次曲线。切线法的优点在于不受液滴对称性的影响，因为它不考虑液滴的整体轮廓。但是切线法的缺陷也是明显的，即我们一开始提到的液滴三相接触点附近的轮廓受到光线和材料平整度的影响经常是不清晰的。所以大多数情况下，使用切线法的目的只是为了和其他算法模型的计算结果进行参考对比。



图六 利用 Tangent 切线法模型计算接触角

最后需要说明的是，不少仪器的软件功能在给出接触角测量结果的时候，同时给出了算法模型和实测液滴轮廓之间的偏差值，多数情况下这个偏差值越小结果越准确。这个计算功能可以帮助使用者判断所选用的算法模型是否合适。



图七 不同算法模型对同一液滴计算接触角时测量结果的比较

其中 Young-Laplace、Conic（二次曲线模型）、TrueDrop、Circle（球模型）四种算法模型是液滴整体轮廓拟合；Width-Height（基于球模型）、Tangent 切线法模型是局部拟合，所以没有给出 Error 值